

PN : JP 07320299 19951208
AN : JP 07116045 19950515
PR : 94 243882 19940517 US
ICM : G11B- 07/24
ICS : C08F- 02/48, C08F- 20/38, C08F- 20/54, C09D- 04/00, C09D- 04/00
PA : EASTMAN KODAK CO
IN : BURNS ELIZABETH G
IN : VISSER SUSAN A
IN : TAYLOR JEFFREY F
ET : THIOETHER-CONTAINING PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

PURPOSE: To obtain a protective-layer having excellent adhesive properties to **gold** by using the same composition as the crosslinking agent of a photopolymer composition containing the crosslinking agent, an UV sensitive polymerization initiator and a thioether compound having a vinyl ester or vinyl amide component and thioether.

CONSTITUTION: A photopolymerizable composition comprises a crosslinking agent, a UV sensitive polymerization initiator and a thioether compound having a vinyl ester or vinyl amide component, and the same compound may also be used as the crosslinking agent and thioether. When the composition is spin-coated, exposed to ultraviolet rays and photopolymerized, a protective layer for an **optical type recording** element is acquired. Since a thioether functional group exists in the compound, the adhesive properties of the protective layer to gold are increased. The composition contains the 0.25-25%(wt.) photopolymerization initiator, the 2-95% crosslinking agent and the 0.5-95% thioether compound. A polymerizable compound, in which a sulfur atom bonds between two carbon atoms, is comprised in the thioether compound, and thiophenes, thiazoles, thioether acrylates and others are contained.

COPYRIGHT: (C) 1995, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320299

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 7 C	7215-5D		
C 0 8 F 2/48	MDM			
20/38	MMU			
20/54	MNF			
C 0 9 D 4/00	PDQ			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-116045	(71) 出願人	590000846 イーストマン コダック カンパニー アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ チェスター, ステイト ストリート343
(22) 出願日	平成7年(1995)5月15日	(72) 発明者	エリザベス ガートルード パーンズ アメリカ合衆国, ニューヨーク 14620, ロチェスター, パーレー ロード 20
(31) 優先権主張番号	2 4 3 8 8 2	(72) 発明者	スーザン アン ビッサー アメリカ合衆国, ニューヨーク 14617, ロチェスター, サバーバ アベニュー 43
(32) 優先日	1994年5月17日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チオエーテル含有光重合性組成物

(57) 【要約】

【目的】 金に対して接着性の良い保護層を形成する光重合性組成物を提供する。

【構成】 架橋剤、UV感応性光重合開始剤、およびビニルエステルもしくはビニルアミド成分を有するチオエーテル化合物を含む光重合性組成物であって、前記架橋剤および前記チオエーテルが同一の化合物であってもよい、光重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋剤、UV感応性光重合開始剤、およびビニルエステルもしくはビニルアミド成分を有するチオエーテル化合物を含む光重合性組成物であって、前記架橋剤および前記チオエーテルが同一の化合物であってよい、光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光重合性組成物および光学式記録要素の保護層としてのそれ等の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】光磁気要素および相変化要素並びに現行の一般に普及しているコンパクトディスクもしくはCD等の情報記憶用の光学式記録要素が知られている。光学情報は、反射性バックグラウンドに対して低鏡面反射率のマークもしくはビットの形で保存される。

【0003】最近、発表されたコンパクトディスク要素は、いわゆる「フォトCD」である。この要素は、伝統的な写真フィルムを先ず通常の様式で処理する。そして、そのフィルムの画像をデジタル化して、デジタル情報を光学式記録材料上にCD可読形態で記録する。その後、画像をCDタイプの再生装置により通常のテレビ画面に再生することができる。

【0004】典型的なフォトCD構造は、光学式記録層、金属反射層、および一層以上の保護層を連続的にオーバーコートした基板を有する。この保護層は、一般的に、その下にある層を物理的な損傷および／もしくは記録情報の損失を防止するように設計されている光重合性もしくはUV硬化性組成物である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】金およびアルミニウムが、光ディスクの金属反射層として通常用いられている。アルミニウムよりも反射するので、いくつかの用途では金が好ましい。しかし、また金は、ポリマー／金属接着を十分に達成するには非常に困難な表面材である。現在我々が知得している光重合性組成物は、金に対して接着性の悪い保護層を形成する。金に対する悪い保護層接着性は、金属反射層を保護する保護層の性能を著しく損なう。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、架橋剤、UV感応性光重合開始剤、およびビニルエステルもしくはビニルアミド成分を有するチオエーテル化合物を含む光重合性組成物であって、前記架橋剤および前記チオエーテルが同一の化合物であってもよい、光重合性組成物を提供する。

【0007】この組成物を金属層上にスピンコートして、例えば、紫外線に露光して光重合させると、本発明は前述したタイプの光学式記録要素用保護層を与える。

金に対する保護層接着性の増大が観察されるのは、この化合物にチオエーテル官能基が存在することによる。いずれのそのような化合物も、従来技術のものに比べて、金属反射層と保護層との接着性を改良するであろう。

【0008】金属に対するラッカー接着を改善するチオエーテル化合物の実用性は、アクリル酸エステル化ウレタンオリゴマー類、アクリル酸エステル化エポキシオリゴマー類、アクリル酸オリゴマー類、およびアクリル酸エステル化アミン類を含んで成る配合物の例において説明される。これらの例は、チオエーテルが、本発明の光重合性組成物の他の成分の化学的組成に関係なく、接着性を改良することを説明する。光重合性基の数が異なり、そして前記例とは別の割合で別のモノマータイプの存在も、金属層に対する接着性を改良するためのチオエーテル類の広い適用性を説明する。

【0009】

【具体的な態様】本発明の組成物は、光重合開始剤0.25～25重量%、架橋剤2～95重量%およびチオエーテル化合物0.5～95重量%を含んでなる。前記チオエーテル化合物が架橋機能提供する成分も含有する場合の組成では、本発明の組成物は、光重合開始剤0.25～25重量%およびチオエーテル化合物0.5～99重量%を含んでなる。

【0010】また、有用な組成物は、光重合開始剤1～10重量%、架橋剤2～50重量%およびチオエーテル化合物2～80重量%を含んでなることができる。この組成物は、金、アルミニウム、銅、銀、ニッケル、クロム、チタン、コバルト、パラジウム、錫およびそのような金属からなる合金に対する接着性を改良する。

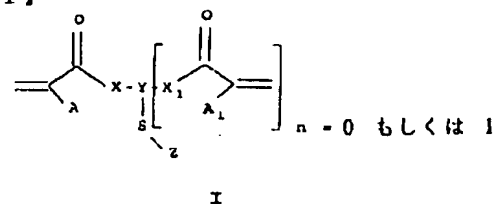
【0011】チオエーテル化合物

有用なチオエーテル化合物には、二つの炭素原子の間に硫黄原子が結合されている重合性化合物が含まれる。そのような化合物には、チオフエン類、チアゾール類、チオエーテルアクリレート類、チオエーテルメタクリレート類、チオエーテルアクリルアミド類およびチオエーテルメタクリルアミド類、チオエーテルジメタクリレート類、チオエーテルジメタクリレート類、チオエーテルジメタクリルアミド類およびチオエーテルジメタクリルアミド類が含まれる。

【0012】次の構造式Iにより、有用なチオエーテル化合物を更に明かにする。

【0013】

【化1】



【0014】AおよびA₁は、それぞれ独立に、Hまた

3

は分枝鎖もしくは直鎖のC₁～C₁₀のアルキルを表わし；XおよびX₁は、それぞれ独立に、NHもしくはOを表わし；Yは、分枝鎖または直鎖のC₁～C₂₀の、アルキレン、アルケニレンもしくはアルキニレン、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀の芳香族基または置換もしくは非置換の炭素数5～30の複素環式基を表わし；Sは、硫黄原子であり；そしてZは、分枝鎖または直鎖のC₁～C₂₀の、アルキル、アルケニルもしくはアルキニル、置換もしくは非置換のC₆～C₃₀の芳香族基または置換もしくは非置換の炭素数5～30の複素環式基を表わし；あるいはY、SおよびZは、一緒になって置換もしくは非置換の、炭素数5～8の複素環式基を形成する。

【0015】「複素環式基」の用語には、飽和もしくは不飽和の複素環式基を含む。構造式Iの範囲内の特に有用なチオエーテル類には：AおよびA₁が、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピルもしくはブチルを表わし；Yが、メチレン、エチレン、プロピレン、1-メチルペンチレン、1, 2-ジメチルオクチレン、1, 1-ジメチルプロピレン、2-メチルエチレン、4, 4-ジメチルブチレン、ヘキシレン、2-エチルエチレン、3-ブチルプロピレン、5, 5-ブチルヘキシルペンチレン、1, 1-エチルブチルヘキサデシレン、メチレンシクロブチレン、プロピレン-1, 3-シクロペンチレン、メチレン-1, 4-シクロヘキシレン、プロピレン-1, 3-シクロヘキシレン、21-トリエイコシニレン、4, 5-ヘプタジエニレン、1-メチル(-2-ヘキセニル)プロピレン、3-3-(シクロヘクス-3-エニル)プロピルプロピレン、ペンタデシレン、3-2-(m-エチルフェニル)エチルヘキシレン、ヘキシレン-1, 4-フェニレン-エチレン、ブチレン、メチレン-1, 7-ナフチレンプロピレン、メチレン-1, 3-ピリデニレンエチレン、エイコサニレン、2, 5-チオフエニレン、2-ペンテニレン、4-メチル-5-デシルヘプト-4-エニレン、ドデシレ

4

ン、8, 11, 14, 17, 20-ペンタオキソドエイコサニレン、および9-イソボルニルデシレンを表わし、Zが、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、1, 1-ジメチルプロピル、2-メチルプロピル、シクロヘブチル、5-シクロヘキシルペンチレン、3-ブチルシクロペンチル、メチレン-2プロピルシクロヘキシル、21-シクロウンデシルトリエイコシル、シクロヘキシル、2, 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38-テトラアミノジテトラコンチル、3-デセニル、z 3 メチル 4 エチルテトラデセ 3-エニル、5-ヘプチニル、3-ブチニル、2-ペンテニル、1-エチル-3-ジシクロペンタジエネプロピレン、3-ヘキシル-4-イソプロピルフェニレンブチレン、フェニルプロピレン、メチレンエナトフィル、ドデシル、メチレン-2, 5-ピリデニレンプロピル、4-ピリデニルブチレン、2-フラニルエチレン、メチレン-2, 5-ピロリレンプロピル、3-ブテニレン、2-プロピル-プロア-2-エニル、2-ヘキサヒドロインダニルエチレンを表わし、あるいはY、ZおよびSが、一緒になって、メチレン-1, 2-(4-スルファシクロペンチレン)プロピル、プロピレン-4-スルファシクロペンチル、2-スルファ-5-オキソシクロヘブタン、エチレン-1, 3-(2-オキソ-3-スルファ)シクロヘキシレンヘキサン、メチレン-1, 5-(3-スルファ-6-アミノシクロオクチレン)プロパン、ヘブチレン-4-スルファシクロペント-1-エン、メチレン-4-スルファ-2-アミノシクロペント-1-エン、プロピレン-1, 2-(4-スルファシクロペント-1-エン)エタンを表わす、化合物が含まれる。

【0016】表IおよびIIは、有用なチオエーテル化合物の特定の代表例を表わす。

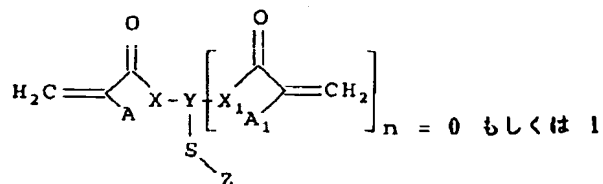
表I

【0017】

【化2】

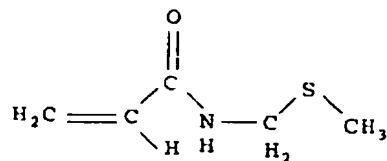
5

6

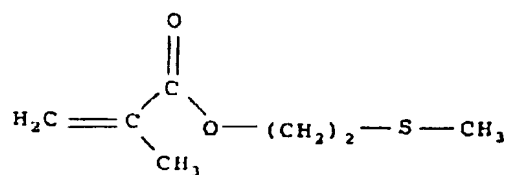
 $n = 0$ 

No.

1



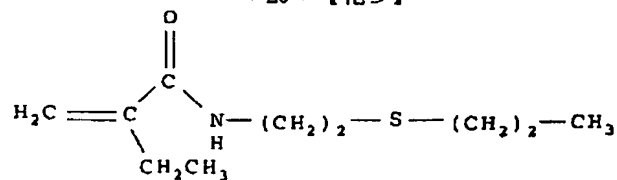
2



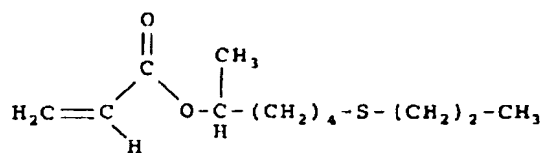
【0018】

20【化3】

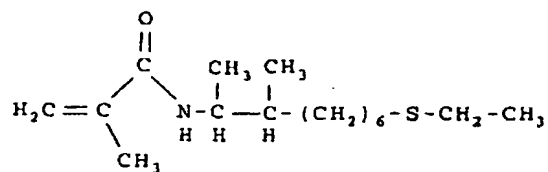
3



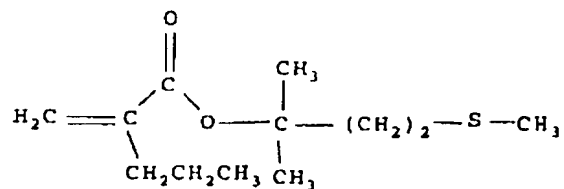
4



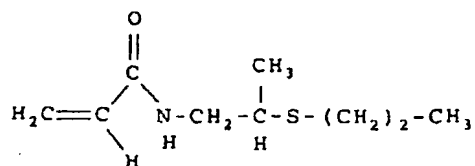
5



6



7



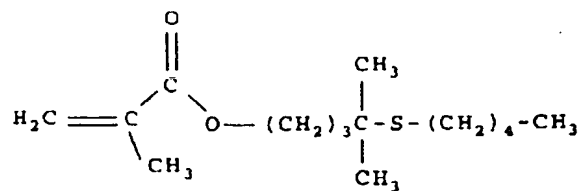
【0019】

※50※【化4】

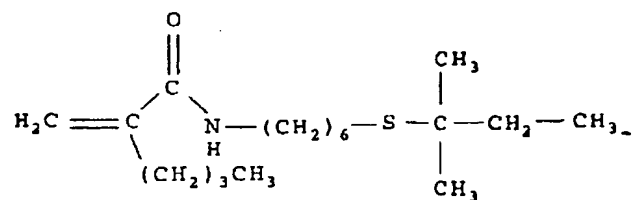
7

8

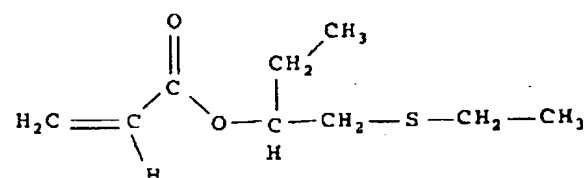
8



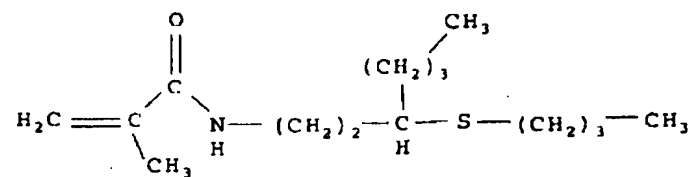
9



10



11



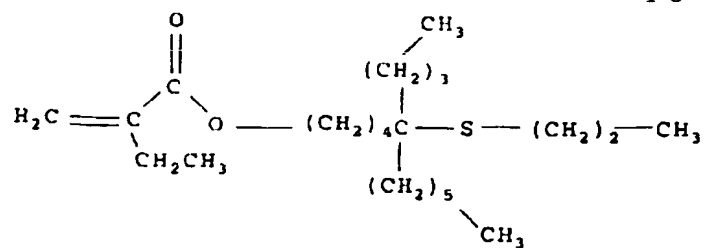
【0020】

* * 【化5】

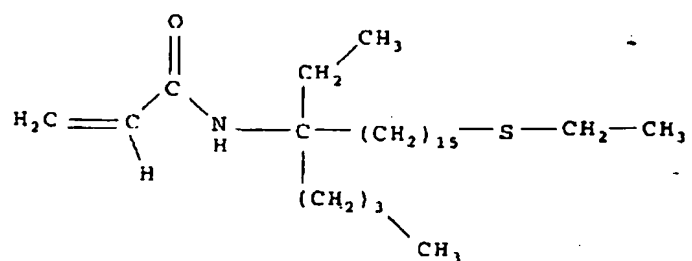
9

10

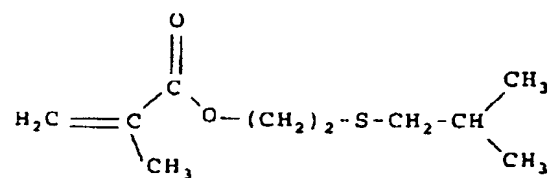
12



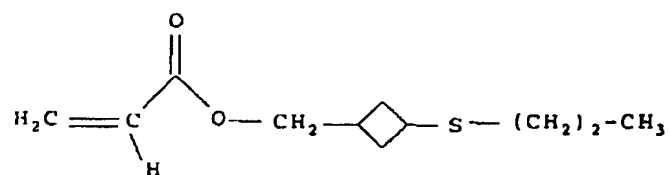
13



14



15



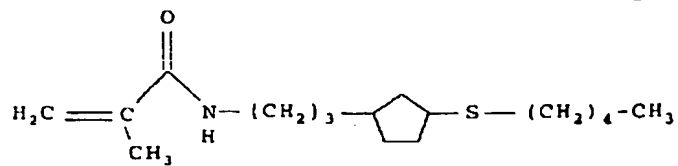
【0021】

* * 【化6】

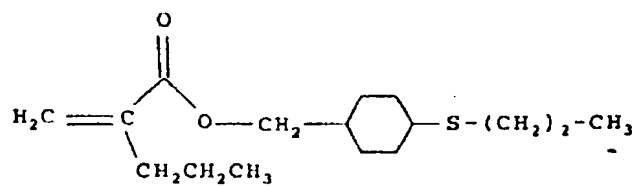
11

12

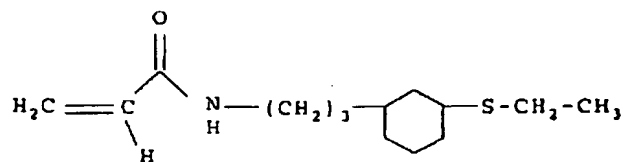
16



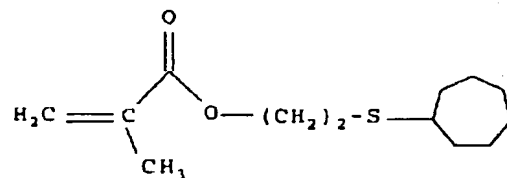
17



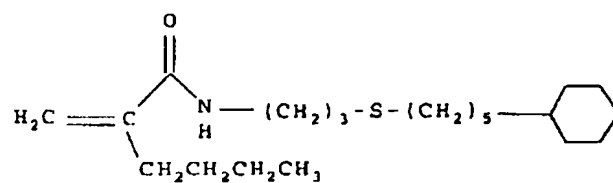
18



19



20



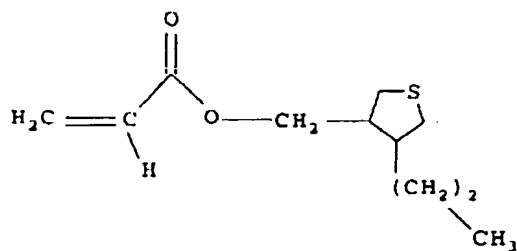
【0022】

30【化7】

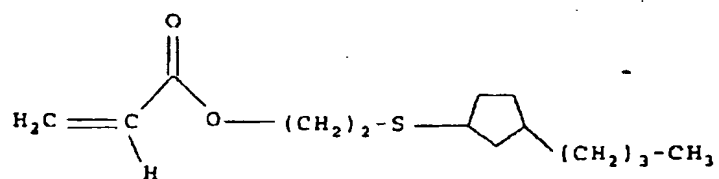
13

14

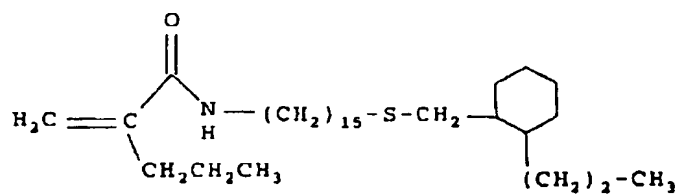
21



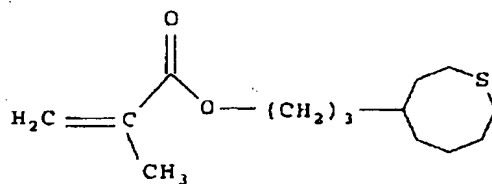
22



23



24



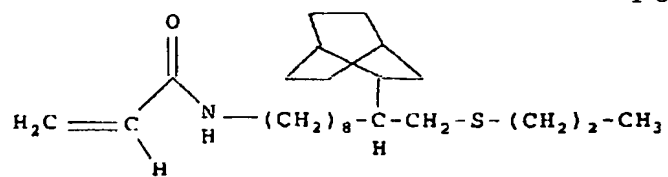
【0023】

* * 【化8】

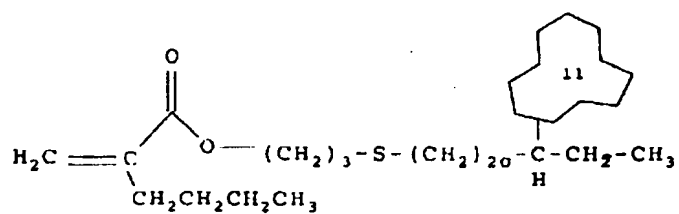
15

16

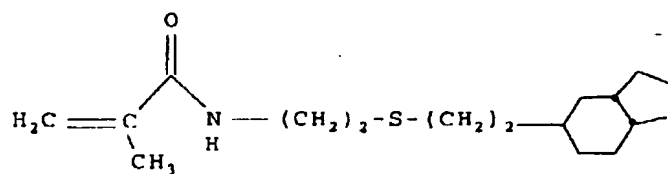
25



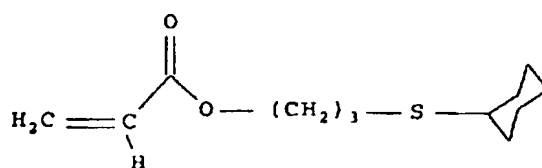
26



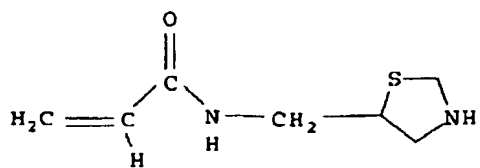
27



28



29

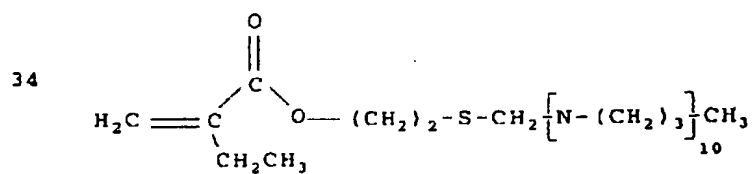
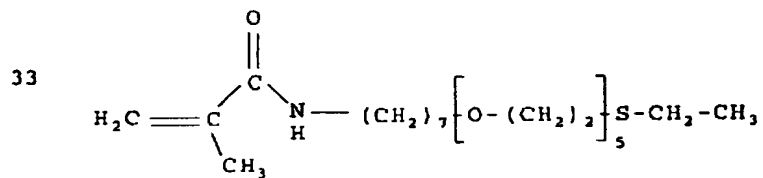
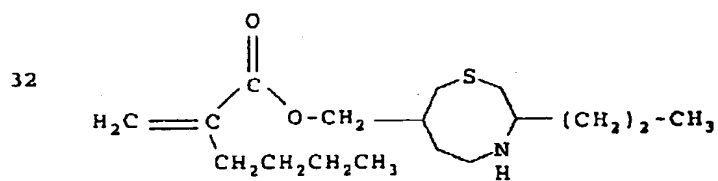
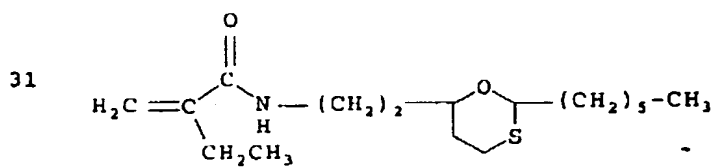
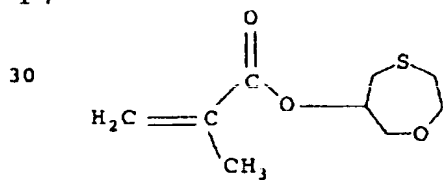


【0024】

* * 【化9】

17

18



【0025】

* * 【化10】

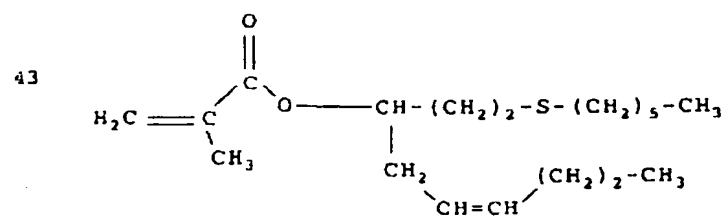
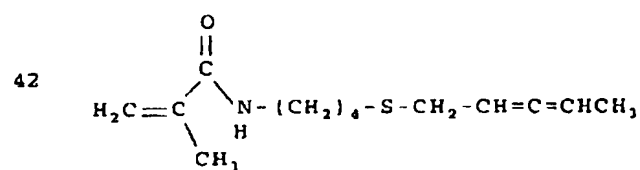
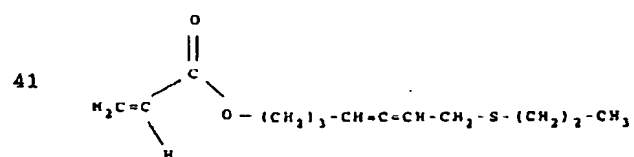
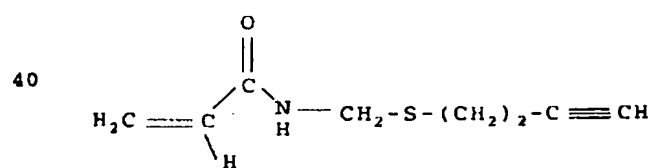
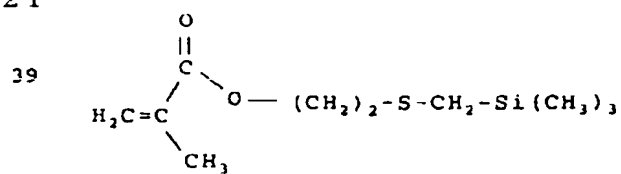
20



* * 【化 1 1】

21

22

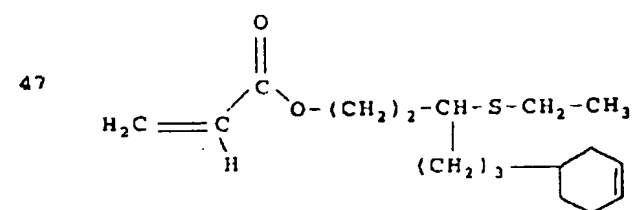
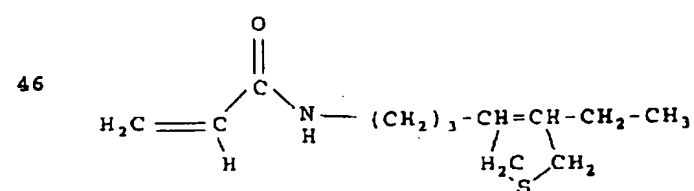
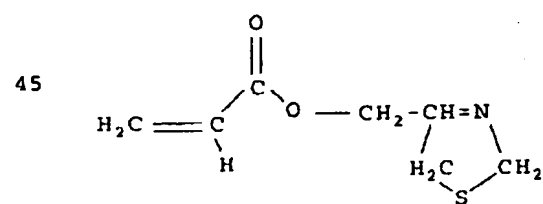
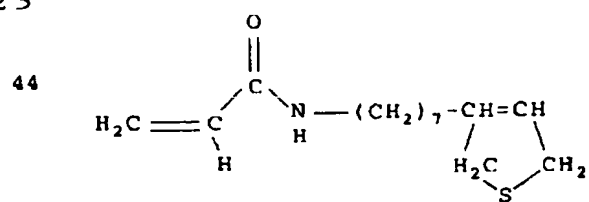


* 30 * 【化12】

【0027】

23

24



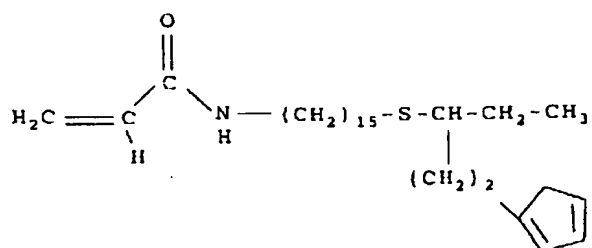
【0028】

* * 【化13】

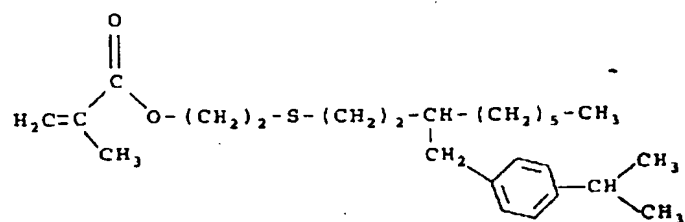
25

26

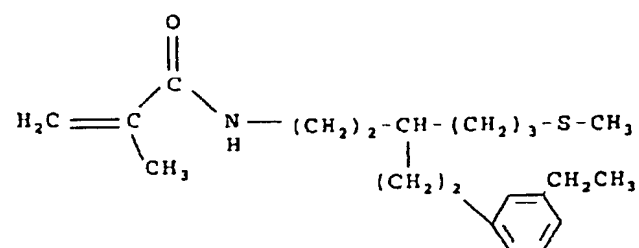
48



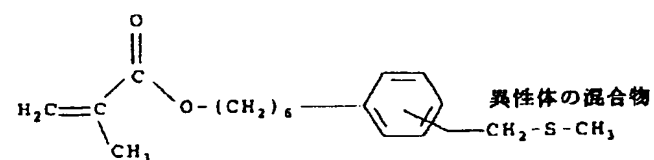
49



50



51

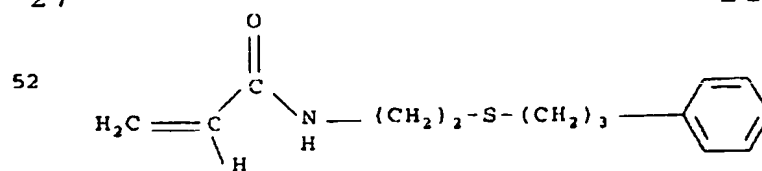


【0029】

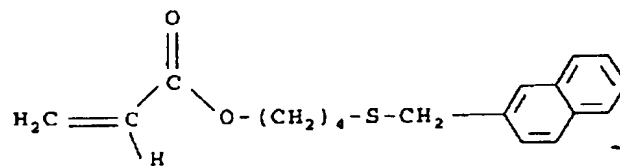
30【化14】

27

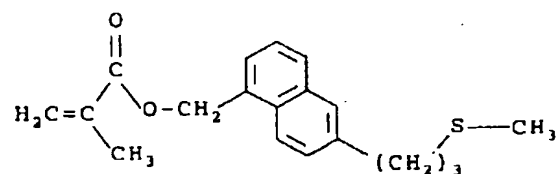
28



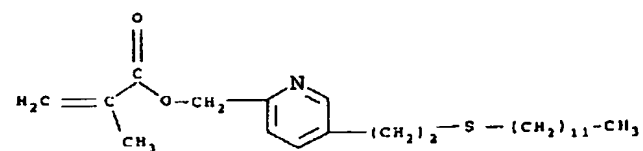
53



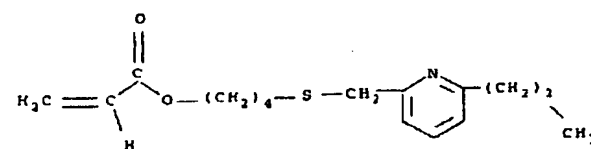
54



55



56

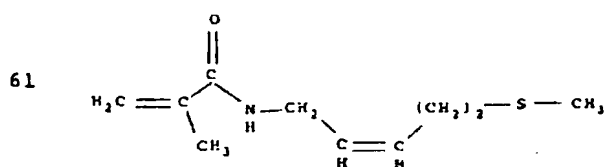
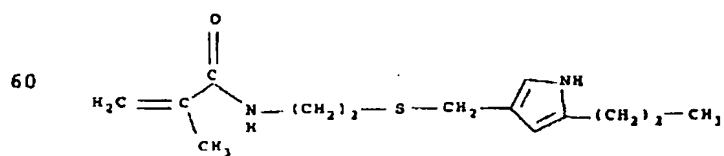
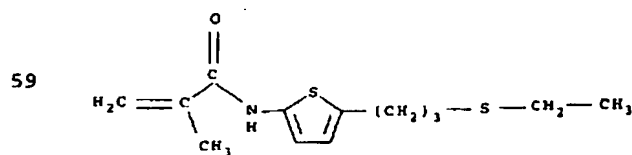
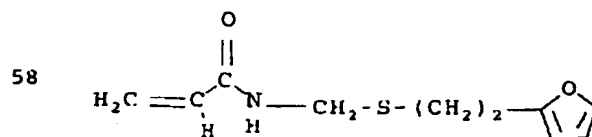
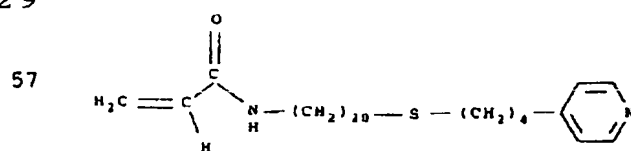


【0030】

* * 【化15】

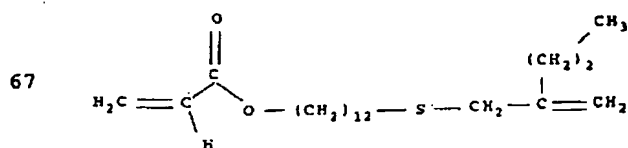
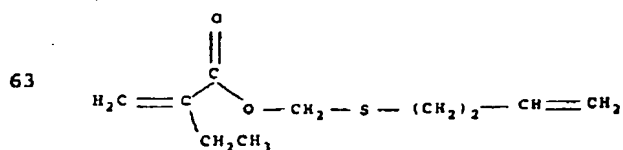
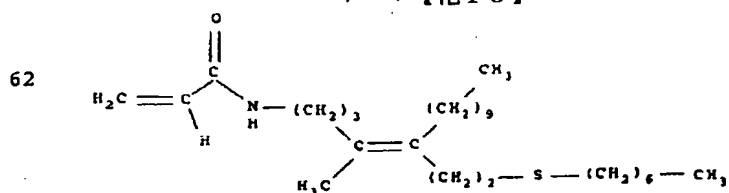
29

30



【0031】

* * 【化16】



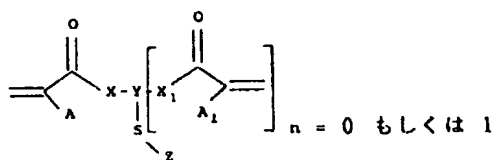
【0032】

【表1】

31
表 II

*【0033】
【表2】

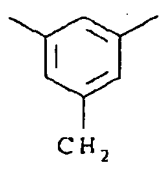
n = 1



I

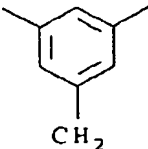
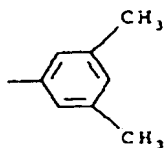
10

*

	A	A ₁	X	X ₁	Y	Z
II-1	H	H	O	O	$\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---}$ 	---CH_3
II-2	CH ₃	CH ₃	NH	NH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	---CH_3
II-3	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	NH	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ \end{array}$	---CH_3
II-4	H	H	NH	O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---CH} \quad \text{CH---} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	---CH_3
II-5	CH ₃	CH ₃	O	O		---CH_3
II-6	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	NH	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	---CH_3
II-7	H	H	O	NH	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

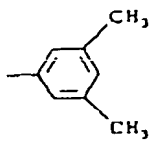
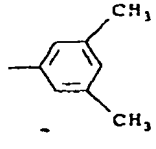
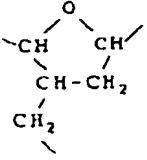
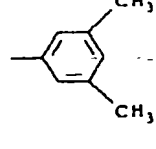
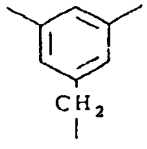
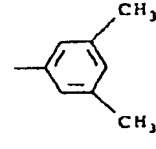
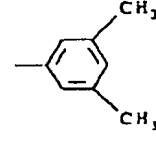
【0034】

* * 【表3】

II-8	CH ₃	CH ₃	NH	O	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
II-9	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	O	$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
II-10	H	H	NH	NH	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
II-11	CH ₃	CH ₃	O	NH		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
II-12	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	O	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $
II-13	H	H	O	O	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	

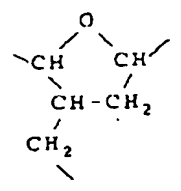
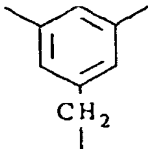

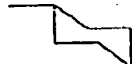
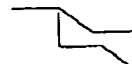
【0035】

* * 【表4】

35					36	
II-14	CH ₃	CH ₃	NH	NH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
II-15	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	NH	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	
II-16	H	H	NH	O		
II-17	CH ₃	CH ₃	O	O		
II-18	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	NH	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	
II-19	H	H	O	NH	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H
II-20	CH ₃	CH ₃	NH	O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H

【0036】

* * 【表5】

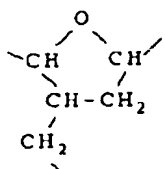
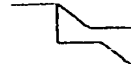
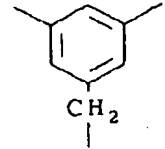
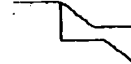
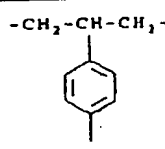
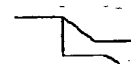
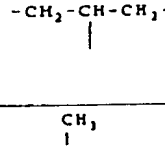
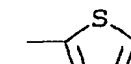
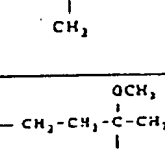

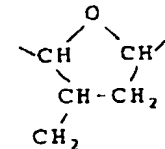
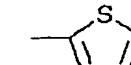
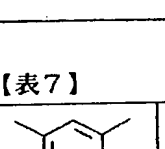
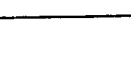
37					38	
II-21	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	O	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H
II-22	H	H	NH	NH		-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H
II-23	CH ₃	CH ₃	O	NH		-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H
II-24	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	O	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H
II-25	H	H	O	O	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	
II-26	CH ₃	CH ₃	NH	NH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	
II-27	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	NH	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$	

【0037】

* * 【表6】

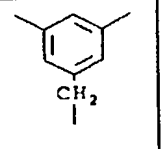

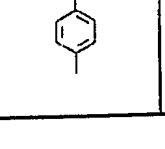

39

40

II-28	H	H	NH	O		
II-29	CH ₃	CH ₃	O	O		
II-30	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	NH		
II-31	H	H	O	NH		
II-32	CH ₃	CH ₃	NH	O		
II-33	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	O	O		
II-34	H	H	NH	NH		

【0038】

* 40 * 【表7】

II-35	CH ₃	CH ₃	O	NH		
II-36	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	NH	O		

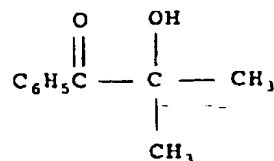
【0039】チオエーテルアクリレート類、メタクリレート類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類等を、当該技術分野の周知技法により製造することができる。即ち、チオエーテルアルコールもしくはアミンとアクリル、メタクリル等の酸塩化物、酸無水物または酸エステルもしくはアミド（エステルもしくはアミドは、例えばイミダゾールもしくはp-ニトロフェノール等の公知の脱離基である）との反応である。これらの反応の、溶媒、塩基および反応条件は当該技術分野では周知であり、例えば、Streitwieser, A. Jr.およびMcathcock, C.H. のIntroduction to Organic Chemistry, 第2版, New York: Macmillan, 1981、並びにEge, S. のOrganic Chemistry, Lexington, MA: Heath, 1984、の化学の教科書に教示されている。チオエーテルアルコール類およびアミン類を、当業者に周知の技法により製造ことができ、これらの技法は、1) Patai, S. のThe Chemistry of the Ether Linkage, 12および13章, New York: Interscience, 1967、2) Gronowitz のThiophene and Its Derivatives, Part One, New York: Wiley、3) Gridina, R. Kh. およびSkorova, A.E. のOrganic Sulfur Chemistry, New York: Pergamon, 1981、4) Breslow, D.S. およびSkolnik, H. のMulti-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five-and Six-Membered Heterocycles Part Two, New York: Interscience, 1966、6) Metzger, J.V. のThiazole and Its Derivatives, New York: Wiley、7) Rosowsky, A. のSeven-Membered Heterocyclic Compounds containing Oxygen and Sulfur, New York: Wiley Interscience、8) Bambas, L.L. のFive-Membered Heterocyclic Compounds with Nitrogen and Sulfur or Nitrogen, Sulfur and Oxygen (Except Thiazole), New York: Interscience, 1952、9) Hartough, H.D. のThiophene and Its Derivatives, New York: Interscience, 1952、10) Patai, S. 編のThe Chemistry of Functional Groups, Supplement E: The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and Their Sulfur Analogs, New York: Wiley, 1980を含む、教科書、研究論文および雑誌記事に記載されている。

【0040】光開始剤

光開始剤は周知である。有用な光開始剤には、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーのケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、テトラメチルチウラムモノスルフィド、チオキサントン、2-クロロチオキサ

ントン、2-メチルチオキサントン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾインペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、p-イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベンゾスベロン、ジエチルチオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が含まれる。実施例において用いる光開始剤は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンの名称および次の構造：

10 【0041】
【化17】



【0042】を有するDarocur 1173 (Chiba-Geigy) である。

架橋剤

架橋剤は複数の光重合性基を有する。組成物中のその濃度は、いく分かは、架橋剤中の光重合性基の数による。当業者は、その機能を見込んで濃度を調整することができる。

【0043】架橋剤には、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシビバル酸エステル、トリメチロールプロパンジアクリレート、ビスオキシエチレン化したビスフェノールAジアクリレート、ビスジ(オキシエチレン化した)ビスフェノールAジアクリレート、ビスオキシプロピレン化したビスフェノールAジアクリレート、ビスジ(オキシプロピレン化した)ビスフェノールAジアクリレート、3-メチルペンタンジオールジアクリレート、ビスアクリロイルオキシエチルオキシメチルトリシクロデカン、およびそれらの対応するジメタクリレート類；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレートおよびそれらの対応するトリメタクリレート類、並びにトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアネート等のトリアクリレート類およびトリメタクリレート類；ジペンタエリトリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートおよびペンタエリトリトールテトラアクリレート、並びにそれらの対応するメタクリレート類等の4以上の反応基を有するアクリレート類およびメタ

クリレート類、等の多官能価モノマー類が含まれる。他の周知の架橋剤も本発明の範囲内に含まれる。

【0044】保護被膜特性の範囲を、本発明の組成物にオリゴマーを添加して、かなり拡張、調節することができる。関心のあるオリゴマーのタイプのサンプルを実施例に含めた。その他の有用なオリゴマーは、Sartomer Company等の種々メーカーから市販されている。光学式記録要素の金属層上に形成される保護被膜の接着性を、次の剥離試験を用いて測定する。この試験は、Adhesion and Adhesives, Science and Technology(1990)から採用した90°剥離試験の変法である。この試験では、前記組成物を金被覆した基板の上にスピンコートして、紫外線硬化する。スコッチテープ(19mm(3/4インチ)幅、3M社製8100番)の細片を、ディスクの外径より少なくとも40mm余らせて、ディスクのその層面に沿って放射上に置く。テープ下の層部分が剥離するときに、壊れることなく回りの層から除かれることを確実にするために、安全剃刀の刃を用いて、テープの端部でこの層をカットする。ディスク全体をInstron Tensile 試験装置の台にクランプする。この台は、垂直および水平に動かすことが可能である。Instron Tensile 試験装置で垂直移動を制御し、層を被膜から剥離させるために用いる。オペレータによって水平移動を制御して剥離角度を90°に維持する。余らせたテープもしくはリーダーをロードセルにクランプする。ディスクから上方クランプの距離は40mmである。前記台を2.54cm/分(1インチ/分)の速度で下げる。テープ幅毎に金被覆した基板から層をはぎ取る力の測定値の平均を、剥離力として採用する。

【0045】その他の添加剤

良く知られているように、安定化剤もしくはその他の添加剤を与えて、例えば、早期カールの防止、もしくは未硬化組織、可塑剤、脱泡剤等の基板ウェットングを改良することができる。

光学式記録要素

本発明によって提供される光学式記録要素には、相変化要素、光磁気要素およびコンパクトディスク等の要素が含まれる。相変化要素および光磁気要素の両方とも金属記録層を有する。コダック社のフォトCD要素のようなコンパクトディスク要素は、色素記録層を有する。これらの要素は、全て保護層を使用する。

【0046】フォトCD要素を用いて、本発明を具体的に説明する。これは、その基板を上塗りする金属化アゾーエーテル色素記録層およびその光吸収層を上塗りする光反射層を有する、光透過の、典型的にブリグリーブされた基板を含んでなる。保護層を光反射層に上塗りする。好ましい態様は、書込み可能なコンパクトディスク(CD)である。読み書き用レーザーは、レーザーダイオードタイプのものであり、770nm~830nmの間の赤外領域で作動する。この要素は、米国特許第4、

940, 618号明細書に記載されるように、予め記録されているROM領域を有することができる。この基板の表面は、米国特許第4,990,388号明細書に記載されるように、別の熱変型性層を有することができる。記録可能なCDタイプ要素のその他の関連する特許は、米国特許第5,009,818号、同5,080,946号、同5,090,009号、同4,577,291号、同5,075,147号および同5,079,135号である。

10 【0047】情報(英数字もしくは画像)変換レーザービームを色素記録層の上に焦点を結ばせて、書込みを行う。その結果、要素の鏡面反射率が変化したパターンが生じる。このパターンが記録情報を構成する。読取レーザーで走査すると、このパターンは、再生用電子機器により記録情報に戻される反射率変調のパターンであることがわかる。好ましいCDフォーマットの場合、情報は775~800nmの間のダイオードレーザー照射で書込み、775~800nmの間のダイオードレーザー照射で読み取る。そのような色素は、光学記録の技術分野では周知である。CDフォーマットに関しては、金属化アゾーエーテル色素を、788nm光源を用いて測定した未書込みの光吸収層の複合屈折率の実数部(N)が1.8より小さくなく、そして虚数部(K)が0.15より大きくないように選択することが好ましい。例えば、金属化アゾーエーテル色素(米国特許出願第08/140,641号(Hapman等)明細書に開示されている)か、または他の色素もしくは色素(複数)を伴うものかまたは添加物を伴うものである。

30 【0048】この基板は、機械的かつ光学的要求を満足する任意の透明材料となることができる。一般的には、この基板は、溝深さ20nm~250nm、溝幅0.2~1μmおよびピッチ1~2μmで、ブリグリーブされている。好ましい材料はポリカーボネートである。その他の材料には、ガラス、ポリメチルメタクリレートおよび適当なポリマー材料が含まれる。

40 【0049】本発明の光学式記録要素の製造は、適当な溶剤から透明基板上へ、色素をスピンコートすることにより達成される。この要素の色素記録層を、その後、減圧下で抵抗加熱もしくはスパッタ法により金属反射層で上塗りし、最終的に保護樹脂で上塗りする。色素記録層の塗布溶剤を、それ等の基板への影響を最小にするように選択する。有用な溶剤には、アルコール類、エーテル類、炭化水素類、ハロゲン化合物炭化水素類、セルロソルブ類、ケトン類が含まれる。溶剤の例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルセルロソルブ、エチルセルロソルブ、1-メチル-2-プロパノール、メチルエチルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル

ー2-ペンタノン、ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、およびキシレンである。他のあまり望ましくない溶剤には、水およびジメチルスルホキシドが含まれる。好ましい溶剤は、好ましいポリカーボネート基板にほとんど影響しないという理由から、炭化水素溶剤およびアルコール溶剤である。溶剤の混合物も用いることができる。

【0050】反射層は、光学記録層の反射層に通常用いられる任意の金属となることができる。有用な金属を、真空蒸着もしくはスパッターすることができ、金、アルミニウム、銅、銀、ニッケル、クロム、錫およびそれらの合金が含まれる。

保護層

保護層を調製する組成物を、マグネチックスターラーを有する褐色のガラス瓶に指定の各成分を検量することにより作成する。その後、この組成物を一晩攪拌する。5 ml ピペットで2 ml の溶液を塗布することにより、この組成物をディスク基板上にスピコートして、保護層を形成する。基板を75~250 RPM でスピンさせながら、前記組成物を内径から外径に塗布する。余った組成物を、500~3000 RPM で5~15 秒間スピンさせて除く。UV 光源下で基板を移動する可動ベルトを備えたUV 硬化装置を用いて、保護層を硬化する。保護層に関するより詳細な情報は、James C. Fleming の Optical Recording in Organic Media: Thickness Effects, Journal of Imaging Science, Vol. 33, No. 3, 1989 (5 月/6 月)、65-68 頁を参照されたい。

【0051】

【実施例】以下の例は、UV 硬化システムにおいて、金属と保護層の接着を改良するチオエーテル類の広範な有用性を説明する。

比較例1

Ebecryl (商標) 4881 (24 重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34 重量%)、Darocur 1173 (8 重量%)、およびオクチル/デシルアクリレート (ODA) (34 重量%) を含有する組成物を調製して、比較例1とする。Ebecryl 4881 (UCB RadCure, Inc. 製) は、10% テトラエチレングリコールジアクリレート (TTEGDA) で希釈した脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー (分子量1300) である。Ebecryl 4881 は、UV 硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。HDODA は、UV 硬化性組成物の架橋剤として機能する。オクチル/デシルアクリレート (ODA) もしくは単一のUV 硬化性基を持つ他の分子は、UV 硬化性被膜の脆性を小さくするのに役に立つ。Darocur 1173 は光開始剤である。

【0052】均質な混合を確実にするために褐色ガラス瓶中で一晩攪拌した後、この液体混合物4881-Nを、金スバッタポリカーボネートディスク上にスピコートした。0.14 J/cm² (Hランプ) の紫外線 (UV)

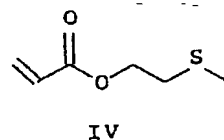
で被膜を硬化して、金の上に保護層を形成した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90° 剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

【0053】発明例1

Ebecryl 4881 (24 重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34 重量%)、Darocur 1173 (8 重量%)、および下記構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34 重量%) を含有する組成物を調製して、発明例1とする。各組成物の機能は、比較例1に記載したものと同一である。

【0054】

【化18】



【0055】この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90° 剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。剥離試験の結果は、単一のUV 硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例1と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0056】比較例2

Ebecryl 4866 (24 重量%)、HDODA (34 重量%)、Darocur 1173 (8 重量%)、およびODA (34 重量%) を含有する組成物を調製して、比較例2とする。Ebecryl 4866 (UCB RadCure, Inc. 製) は、10% トリプロピレングリコールジアクリレート (TRPGDA) で希釈した脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマー (分子量1600) である。Ebecryl 4866 は、UV 硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同一ように機能する。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90° 剥離試験により評価した。剥離試験の結果を表III に表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

【0057】発明例2

Ebecryl 4866 (24 重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34 重量%)、Darocur 1173 (8 重量%)、および本発明の構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34 重量%) を含有する組成物を調製して、発明例2とする。組成物の前記成分の機能は、比較例2に記載したものと同一である。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして

硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例2と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0058】比較例3

Ebecryl 8301 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、およびODA (34重量%) 10 を含有する組成物を調製して、比較例3とする。Ebecryl 8301 (UCB RadCure, Inc. 製) は、アクリル酸エステル化ポリオール希釈剤を含有する脂肪族ウレタンヘキサアクリレートオリゴマー (分子量1000) である。Ebecryl 8301は、UV硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同じように機能する。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

【0059】発明例3

Ebecryl 8301 (24重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34重量%) を含有する組成物を調製して、発明例3とする。この組成物の前記成分の機能は、比較例3に記載したものと同じである。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例3と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0060】比較例4

Ebecryl 600 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、およびODA (34重量%) 40 を含有する組成物を調製して、比較例4とする。Ebecryl 600 (UCB RadCure, Inc. 製) は、ビスフェノールAエポキシジアクリレートオリゴマー (分子量525) である。Ebecryl 600は、UV硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同じように機能する。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。この例の

硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

【0061】発明例4

Ebecryl 600 (24重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34重量%) を含有する組成物を調製して、発明例4とする。この組成物の前記成分の機能は、比較例4に記載したものと同じである。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例4と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0062】比較例5

Ebecryl 3700 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、およびODA (34重量%) 20 を含有する組成物を調製して、比較例5とする。Ebecryl 3700 (UCB RadCure, Inc. 製) は、ビスフェノールAエポキシジアクリレートオリゴマー (分子量525) である。Ebecryl 3700は、UV硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同じように機能する。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

発明例5

Ebecryl 3700 (24重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34重量%) を含有する組成物を調製して、発明例5とする。この組成物の前記成分の機能は、比較例5に記載したものと同じである。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表IIIに表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例5と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0063】比較例6

Ebecryl 754 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、およびODA (34重量%) 50

を含有する組成物を調製して、比較例6とする。Ebecryl 1754 (UCB RadCure, Inc. 製) は、30%HDODA で希釈したアクリルオリゴマーである。Ebecryl 754 は、UV硬化性組成物の物性改質剤および架橋剤としての両方に機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同じように機能する。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

【0064】発明例6

Ebecryl 754 (24重量%)、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート (HDODA) (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34重量%) を含有する組成物を調製して、発明例6とする。この組成物の前記成分の機能は、比較例6に記載したものと同一である。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例6と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

【0065】比較例7

* Ebecryl 7100 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、およびODA (34重量%) を含有する組成物を調製して、比較例7とする。Ebecryl 7100 (UCB RadCure, Inc. 製) は、アミン改質アクリレートオリゴマーである。Ebecryl 7100は、物性改質剤として機能する。残りの成分は、比較例1に記載したものと同じように機能する。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。この例の硬化保護層と金との接着性のレベルが低いことがわかる。

発明例7

Ebecryl 7100 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および構造式IVのチオエーテル含有モノマー (34重量%) を含有する組成物を調製して、発明例7とする。この組成物の前記成分の機能は、比較例7に記載したものと同一である。この組成物を、比較例1に記載するように一晩攪拌し、塗布し、そして硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。この組成物の剥離試験の結果を表III に表わす。剥離試験の結果は、単一のUV硬化性基を有する成分としてチオエーテル含有分子よりもむしろ炭化水素含有分子を有する比較例7と比べて、この例の硬化保護層と金との接着が著しく改良されていることを示している。

表III
金からのラッカー剥離試験結果

組成物	剥離力 (N/m)
比較例1	4.99±0.26
発明例1	13.44±0.22
比較例2	4.15±0.06
発明例2	7.08±0.44
比較例3	1.08±0.04
発明例3	3.70±0.17
比較例4	3.15±0.14
発明例4	5.80±0.21
比較例5	3.67±0.17
発明例5	5.82±0.07
比較例6	5.54±0.12
発明例6	11.31±0.41
比較例7	3.70±0.15
発明例7	7.63±0.28
発明例8	

広範囲の発明組成物のチオエーテルアクリレート濃度に渡って、本発明が有用であることを示すために、チオエーテル含有モノマーIV、N-ブチルアクリレート (BA)、HDODA、およびDarocur 1173を、表IVに記載する割合で含有する保護層A、B、およびCを調製した。ID※50

※ODA は架橋剤として機能する。Darocur1173は、光開始剤として機能する。モノマーIVの濃度が変化するの
で、BAを加えて、複数のUV硬化性基を含有するモノマー (HDODA) に対する単一のUV硬化性基を含有するチオエーテル含有モノマー (BAおよびモノマーIV)

51

の割合を維持する。この割合を変えることは、この系の性質を変える一つの方法であり、この割合を維持することにより、観察される硬化保護層の性質の変化がUV硬化性基の数ではなくて成分タイプの変動に由来することを証明する。これらの組成物を混合して、比較例1に記載するように塗布した。これらを0.25 J/cm²

*
表 IV

保護層	モノマーIV (wt%)	BA (wt%)	HDODA (wt%)	Darocur 1173 (wt%)	剥離力 (N/m)
A	78.5	0	13.5	8	>71.8±12.3
B	9.6	67.5	14.9	8	>143.8±4.0
C	1.9	75.0	15.1	8	36.3±3.3

【0067】保護層AおよびBを、金から剥離できないように強固に金に接着した。金に対するそれらの接着性の最小強度の推定量を得るために、被膜AもしくはBからはがれるテープの剥離強度を測定した。これは金に対するこれらの保護層の最小剥離強度の指標を与える。例えば、金に接着している保護層を残しながら、UV硬化した保護層からテープを剥離させるのに200 N/mが必要とされるならば、保護層/金の剥離力は、200 N

※
表 V

保護層	モノマーIV (wt%)	BA (wt%)	HDODA (wt%)	Darocur 1173 (wt%)	剥離力 (N/m)
D	4.8	72.2	15	8	>50
E	6.7	70.3	15	8	>50
F	9.6	67.5	14.9	8	>50
G	19	58.3	14.7	8	>50
H	32.6	45.0	14.4	8	>50
I	45.8	32.1	14.2	8	>50
J	66.6	11.7	13.7	8	>50
比較K	0	76.9	15.1	8	23.9±2.7

【0069】比較例として、表Vに記載する保護層Kを調製し、塗布し、保護層A～Cに記載するように硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。剥離試験の結果を表Vに表わす。この結果からわかるように、保護層Kの場合に見られる、保護層/金の剥離力は、保護層A～Jに見られるものよりも著しく小さく、本発明のチオエーテルアクリレートが保護層/金の接着を著しく改善することを証明する。

【0070】表IVおよびVのデータは、少なくとも0.★50

52

* (Hランプ)の放射線量で硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。剥離試験の結果を表IVに表わす。

【0066】

【表8】

※/mより大きいと推断することができる。また、表Vに詳細に説明する保護層(D～J)を調製し、塗布し、この例の保護層A～Cに記載するように硬化した。これらの配合物のいずれも、上記90°剥離試験方法によって金から取ることができず、全て剥離力は50 N/mよりも大きかった。

【0068】

【表9】

★5～95重量%のチオエーテルアクリレート範囲を決定する。この組成物の残りは、少なくとも2重量%の複数UV硬化性基を含有する分子および少なくとも0.25重量%の光開始剤を含んでなる。

発明例9

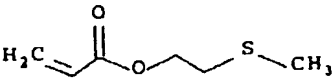
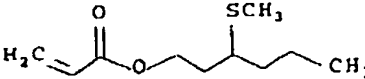
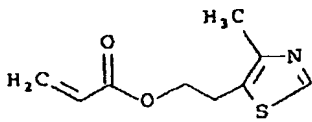
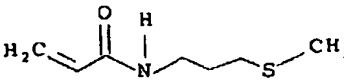
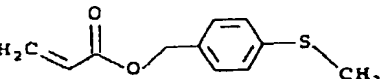
本発明の範囲内でチオエーテルアクリレートの構造も変えることができる。本例でこのことを説明する。

【0071】本例の配合物は、一つを除外して、Ebecry 1754 (24重量%)、ODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および表VIに挙げたモノマー (34

重量%)を含んでなる。除外例は、Ebecryl 754 (24重量%)、HDODA (34重量%)、Darocur 1173 (8重量%)、および表VIに挙げたモノマー (34重量%)を含んでなる組成物754-26Sである。Ebecryl 754、ODA、HDODA、およびDarocur 1173は、前述の例に挙げた機能としてはたらく。本例に説明される本発明のモノマーの組成表示および構造を表VIに示す。これらの配合物を調製し、塗布し、比較例1に記載するように硬化した。金とこの保護層との接着性を、前述した方法を用いる90°剥離試験により評価した。剥離試験の結果を表VIに表わす。表VIの剥離試験のデータは、チオエーテル*

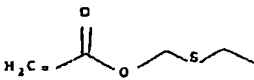

表 VI

種々の構造のS含有アクリレート類の剥離試験

層	一官能低アクリレート	剥離力 (N/m)
比較層 L	ODA	5.3 ± 0.2
L		14.8 ± 0.3
M		7.0 ± 0.3
N		11.4 ± 0.7
O		7.5 ± 0.2
P		6.3 ± 0.2

【0073】

※40※【表11】

Q		16.5 ± 0.7
R		6.4 ± 0.2

*アクリレートを含有しない硬化保護層(754-11N)が、低い保護層/金剥離力を有したことを示す。チオアクリレートを含有するどの硬化保護層(L、M、N、O、P、Q、およびR)も、チオエーテルアクリレートを含有しない硬化保護層(比較層L)に比べると、保護層/金剥離力の著しい改良を示し、チオエーテルアクリレートの構造がモノマー構造式IVに限定されないことを証明した。

【0072】

【表10】

【0074】

【発明の効果】本発明は、架橋剤、UV感応性光重合開始剤、およびビニルエステルもしくはビニルアミド成分

を有するチオエーテル化合物を含む光重合性組成物であって、前記架橋剤および前記チオエーテルが同一の化合物であってもよい、光重合性組成物を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09D 4/00

識別記号

PDS

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 ジェフリー フェイサー テイラー
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14526,
ペンフィールド、ブランブルウッド レー
ン 5